

Acción de los agente secuestrantes en el blanqueo de las lanas que contienen hierro

J. Cegarra, J. Gacén, J. Maillo
Instituto de Investigación Textil - Tarrasa
Universidad Politécnica de Barcelona

O.— RESUMEN

Se estudia la influencia ejercida por tres tipos de agentes secuestrantes de diferente constitución química en el blanqueo de tres lanas que difieren en su contenido de hierro. Los resultados del blanqueo en ausencia de agente secuestrante indican que, permaneciendo constante la mejora del grado de blanco, la degradación química es tanto mayor cuanto más elevado es el contenido de hierro de la lana. Por otra parte, en el blanqueo en presencia, de los agentes secuestrantes estudiados se ha observado que un aumento de la concentración de agente secuestrante no influye en la blancura de la lana, en tanto que la alteración química de la fibra disminuye o aumenta según el tipo de agente secuestrante empleado.

SUMMARY

The influence of three sequestering agents, differing in their chemical constituents, in the bleaching of wool containing variable proportion of iron is studied. The bleaching results in the absence of sequestering agents indicate that on keeping the improvement in the degree of whiteness constant, the chemical degradation of wool is high when the iron content is more. On the other hand, bleaching carried out in the presence of the sequestering agents studied showed that increase in the concentration of these agents does not influence in the whiteness of wool and the chemical alteration of the fibre either decreases or increases according to the type of the sequesterant used.

RESUME

On étudie l'influence exercée par trois types de séquestrants de différente constitution chimique sur le blanchiment de trois laines différant en leur teneur en fer. Les résultats du blanchiment en absence de séquestrant indiquent que, l'amélioration du degré de blanc restant constante, la dégradation chimique est d'autant plus grande que la teneur en fer de la laine est plus élevée.

D'autre part, dans le blanchiment en présence des séquestrants étudiés, on a observé qu'une augmentation de la concentration d'agent séquestrant n'influe pas sur la blancheur de la laine, en tant que l'altération chimique de la fibre diminue on augmente selon le type d'agent séquestrant employé.

1.- INTRODUCCION

En un estudio previo de los autores (1), se pudo apreciar la acción de diferentes tipos de secuestrantes sobre el hierro contenido en la fibra de lana y las alteraciones producidas en esta en el tratamiento con agentes secuestrantes. Es un hecho conocido el empleo de productos secuestrantes en los procedimientos de blanqueo con agua oxigenada a fin de evitar las alteraciones de las fibras que contienen hierro; la bibliografía es muy abundante en el campo de las fibras celulósicas, existiendo sólo referencias en tipo cualitativo en el caso de la lana. Por éello, y como continuación del primer trabajo (1), se analiza la acción que ejerce la presencia de tres tipos de secuestrantes de diferentes constitución química en el blanqueo de tres lanas con contenido de hierro diferente; esta acción se estudia a través de la evolución de la solución de blanqueo y de la variación de determinados parámetros de la fibra de lana.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Materia

Se empleó una lana australiana del mismo lote, preparada en el laboratorio según se indicó en un trabajo anterior (1). para abarcar el contenido de hierro encontrado en las lanas industriales.

La lana preparada presentó las siguientes características:

<i>Contenido de hierro (mg/Kg)</i>	<i>W (%)</i>	<i>S. A. (%)</i>	<i>Acid. Cist. (%)</i>	<i>R. H. (g/tex)</i>
15	35,5	13,2	0,11	9,9
65	40,8	14,2	0,19	7,7
115	43,1	14,3	0,22	7,8

2.2.- Plan de experiencias.

Dos planes de experiencias se efectuaron sobre la lana con diferente contenido de hierro.

1.- Blanqueo de las tres lanas con una solución de peróxido de hidrógeno a fin de conocer la influencia del contenido de hierro sobre las características de las lanas blanqueadas.

Las condiciones de blanqueo elegidas fueron las siguientes:

Peróxido de hidrógeno	2 vol o/1
Estabilizador C	4 g/l
Sandozina NIA	1 g/l
Tiempo	6 Horas
Temperatura	50°C
Relación de baño	1/40
pH	8,5 ÷ 9

La materia blanqueada se lavó y neutralizó con una solución de ácido acético. Después se volvió a lavar y se secó al aire.

2.- Blanqueo de las tres lanas, en idénticas condiciones que en 1, en presencia de agentes secuestrantes de iones ferricos.

De acuerdo con un estudio previo (1), la planificación de estas experiencias se efectuó para poder estudiar los resultados según un plan factorial 3^2 ; se escogieron como variables la concentración de hierro en la lana y la concentración de secuestrante en el baño de blanqueo. Los niveles de cada variable fueron los siguientes:

Concentración de hierro en lana mg/kg. 15,65,115
 Concentración de secuestrante g/l 0,2,4

Como agentes secuestrantes se escogieron:

- Compleción Férrico (EDTA)
- Dabeersen 503 (DTPA)
- Calexan (Piropolifostato sódico).

La evolución de las condiciones de blanqueo se determinó valorando el contenido de oxígeno inicial y final con solución de permanganato potásico (2).

Los parámetros determinados sobre las lanas iniciales y blanqueadas fueron los siguientes: grado de blanco, W (3), solubilidad alcalina, S.A. (4), ácido cistéico: Ac. Cist. (5), y resistencia en húmedo: R.H. (6).

3.- RESULTADOS

Los resultados de la evolución de la solución de blanqueo y las características de las lanas blanqueadas aparecen en las Tablas I, II, III, y IV.

TABLA I

Blanqueos de lana con diferentes contenidos de hierro

<i>Fe en la lana (mg/Kg)</i>	<i>W (%)</i>	<i>S. A. (%)</i>	<i>Ac. Cist. (%)</i>	<i>R. H. (g/tex)</i>
15	27,1	21,5	1,45	8,9
65	32,8	28,1	1,61	7,3
115	35,6	28,9	1,66	7,4

TABLA II

Blanqueos con Compleción Férrico

<i>Fe en lana (mg/Kg)</i>	<i>Secuestrante (g/l)</i>	<i>H₂O₂ (vol/l)</i>	<i>Hierro fibra blanqueada (mg/Kg)</i>	<i>W (%)</i>	<i>S. A. (%)</i>	<i>Ac. Cist. (%)</i>	<i>R. H. (g/tex)</i>
15	0	1,94	14,35	25,2	26,2	1,65	8,9
15	2	1,76	15,65	24,9	27,6	1,64	8,7
15	4	1,71	14,80	24,7	27,2	1,56	8,6
65	0	1,85	64,25	31,4	37,2	1,93	7,2
65	2	1,76	18,32	31,3	35,1	1,54	7,3
65	4	1,72	18,90	30,0	31,8	1,44	7,2
115	0	1,87	115	35,2	39,7	1,98	7,5
115	2	1,75	40,50	32,2	37,9	1,70	7,3
115	4	1,71	42,15	31,6	34,0	1,66	7,2

TABLA III

Blanqueos con Dabeersen 503

<i>Fe en lana (mg/Kg)</i>	<i>Secuestrante (g/l)</i>	<i>H₂O₂ (vol/l)</i>	<i>Hierro fibra (blanqueada) (mg/Kg)</i>	<i>W (%)</i>	<i>S. A. (%)</i>	<i>Ac. Cist. (%)</i>	<i>R. H. (g/tex)</i>
15	0	1,94	14,35	25,2	26,2	1,65	8,9
15	2	1,83	14,80	26,5	29,6	1,65	8,7
15	4	1,84	14,80	26,6	33,1	1,87	8,3
65	0	1,86	64,25	31,5	37,2	1,93	7,2
65	2	1,78	13,40	31,7	40,5	1,84	7,3
65	4	1,73	6,90	31,6	41,1	2,19	7,1
115	0	1,87	115	35,2	39,7	1,98	7,5
115	2	1,77	20,18	33,7	43,3	2,02	7,4
115	4	1,72	2,30	33,2	46,1	2,17	7,0

TABLA IV

Blanqueos con Calexan

<i>Fe en lana (mg/Kg)</i>	<i>Secuestrante (g/l)</i>	<i>H₂O₂ (vol/l)</i>	<i>Hierro fibra (blanqueada) (mg/Kg)</i>	<i>W (%)</i>	<i>S. A. (%)</i>	<i>Ac. Cist. (%)</i>	<i>R. H. (g/tex)</i>
15	0	1,94	14,35	25,2	26,1	1,65	8,9
15	2	1,91	14,20	27,8	25,8	1,65	8,6
15	4	1,89	14,35	26,7	25,4	1,83	8,4
65	0	1,86	64,25	31,4	37,2	1,93	7,2
65	2	1,79	8,50	31,2	35,0	1,86	7,1
65	4	1,79	6,30	31,2	32,0	1,87	7,4
115	0	1,87	115	35,2	39,7	1,89	7,5
115	2	1,79	10,40	32,9	37,1	1,88	7,2
115	4	1,78	8,50	32,1	35,1	1,75	7,1

Los resultados se analizaron según Cochran y Cox (7) y los niveles de significación de las variables aparecen en la Tabla V.

4.- DISCUSION

4.1- Lana con hierro sin secuestrante.

Según los resultados de la Tabla I, la presencia de una mayor cantidad de hierro en la fibra de lana, no parece tener una influencia decisiva sobre las variaciones en el grado de blanco, ya que la ganancia del mismo es similar en las tres muestras. Este hecho se confirma a su vez comprobando que los consumos de oxígeno, son también similares, para los tres tipos de lana.

Las solubilidades alcalinas de las lanas blanqueadas aparecen afectadas por la presencia de un mayor contenido de hierro en la lana, principalmente cuando la concentración pasa de 15 a 65 mg.Fe/kg. fibra seca; al aumentar aún más la cantidad de hierro las variaciones no son perceptibles. Este fenómeno parece indicar que debido al efecto catalítico del ión férrico sobre el agua oxigenada, se produce en la fibra una mayor descomposición del peróxido de hidrógeno, apareciendo oxígeno nascente que actúa oxidando el enlace disulfuro con lo que, aumenta la solubilidad de la fibra en las soluciones

TABLA V

Niveles de significación del análisis de la varianza

Ref. Experiencia	Origen de la Variación	Grado de blanco	Sol. Alc.	Ac. Cist.
Complejión Férrico	Conc. Fe lineal	1%	1%	-
	Conc. Fe cuadrática	5%	5%	-
	Conc. secuestrante lineal	5%	5%	10%
	Conc. secuestrante cuadrática	-	-	-
Dabeersen 503	Conc. Fe lineal	1%	1%	1%
	Conc. Fe cuadrática	5%	1%	5%
	Conc. secuestrante lineal	-	1%	1%
	Conc. secuestrante cuadrática	-	-	1%
Calexan	Conc. Fe lineal	1%	1%	5%
	Conc. Fe cuadrática	-	5%	5%
	Conc. secuestrante lineal	-	1%	-
	Conc. secuestrante cuadrática	-	-	-

alcalinas. Ello da lugar a la formación de nuevos residuos de ácido cisteico, tal como se aprecia al estudiar los valores de este parámetro en la Tabla I.

Se han calculado las relaciones $\frac{\Delta W}{\Delta SA}$ y $\frac{\Delta W}{\Delta \text{Ac. Cist.}}$ que se pueden considerar como índices de calidad de blanqueo (8) y que están representadas en las figuras 1 y 2.

A la vista de estos resultados se observa, que al aumentar la concentración de hierro presente en la fibra de lana, los índices de calidad de blanqueo disminuyen debido a que se ha producido una mayor degradación química para un mismo mejoramiento en el grado de blanco.

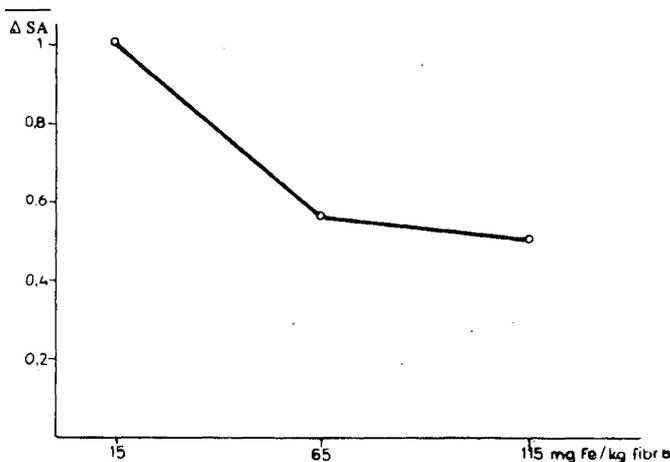


Fig. 1.— Índice de calidad $\frac{\Delta W}{\Delta SA}$ en función de hierro de la fibra de Lana

4.2— Lana con hierro blanqueada en presencia de Compleción Férrico.

Observando los resultados de la Tabla II se comprueba que el secuestrante actúa, principalmente, cuando las concentraciones de hierro son elevadas, ya que para 15 mg. Fe/kg. la concentración de hierro en la lana original y en la blanqueada no ha variado, lo cual indica que no se ha eliminado hierro de la fibra. Debido a esta nula acción del Compleción Férrico, los parámetros de las lanas blanqueadas para dichos blanqueos son muy similares; si se calculan los índices de calidad de blanqueo $\frac{\Delta W}{\Delta SA}$ para estos ensayos, se comprueba que son prácticamente iguales, tal como se puede apreciar en las fig. 3 y 4.

Al aumentar la concentración de hierro en la fibra, el secuestrante ejerce su acción liberando hierro que pasa al baño en forma de complejo soluble. Para estos ensayos, los parámetros de las fibras blanqueadas presentan valores diferentes, tal como era de esperar.

Si se centra la atención en los blanqueos que poseen la misma cantidad de hierro inicial, se aprecia que al ir aumentando la concentración de Compleción Férrico en el ba-

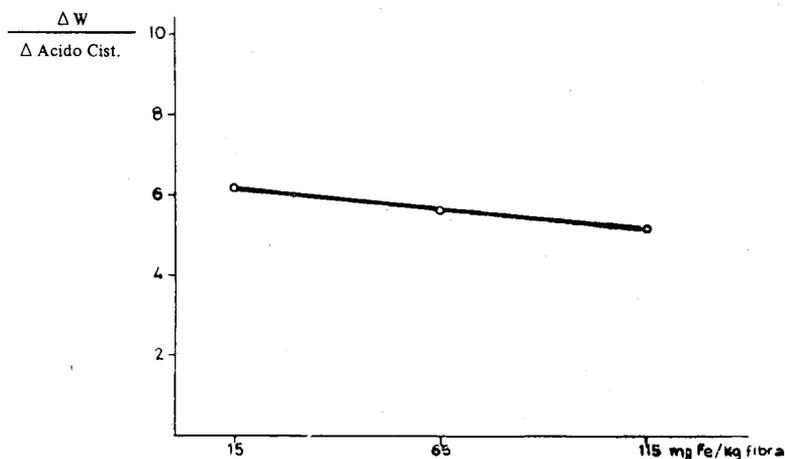


Fig. 2.— Índice de calidad $\frac{\Delta W}{\Delta \text{Acido Cist.}}$ en función del contenido de hierro de la fibra de lana.

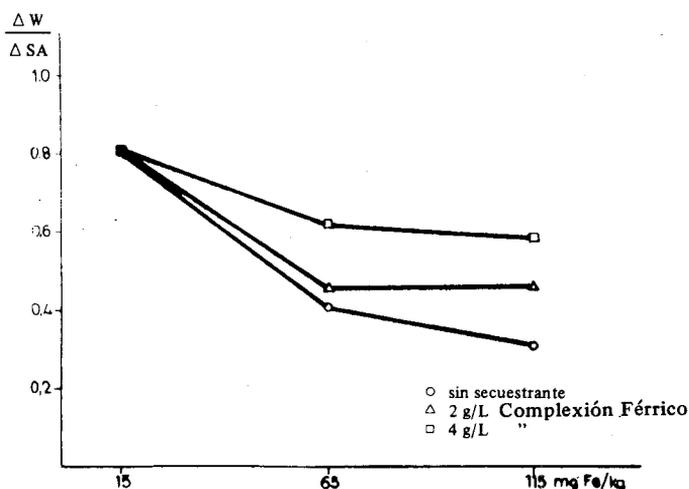


Fig. 3.— Índice de calidad $\frac{\Delta W}{\Delta SA}$ en función de hierro de la fibra de Lana

ño, las propiedades de las lanas blanqueadas aparecen significativamente mejoradas. Los índices de calidad de blanqueo expresan con gran evidencia, como para una ganancia similar en grado de blanco, la fibra se degrada menos químicamente.

Los resultados del análisis de la varianza nos indican que la concentración de hierro es la variable que más influencia tiene sobre el grado de blanco y sobre la solubilidad alcalina. Esto se puede comprobar observando la fig. 3; al variar la concentración de hierro para un valor constante de Complejión Férrico en el baño los valores de $\frac{\Delta W}{\Delta SA}$ presentan una considerable variación, principalmente cuando el hierro aumenta de 15 a 65 mg Fe/kg., al pasar a 115 mg Fe/kg. la variación es poco pronunciada.

Los resultados del análisis de la varianza para el ácido cistéico, indica que este parámetro no es tan sensible a las variables estudiadas. Si se observa la Fig. 4 se comprueba que al añadir Complejión Férrico al baño y variar la cantidad de hierro presente en la fibra, los valores de $\frac{\Delta W}{\Delta \text{Ac. Cist.}}$ son valores muy próximos en todos los casos.

Todo lo expuesto se puede resumir diciendo que para bajas concentraciones de hierro en la lana, el secuestrante no ejerce prácticamente ninguna acción. Para concentraciones más elevadas de hierro al añadir Complejión Férrico al baño las fibras mejoran su blanco y se alteran menos químicamente. Ello indica que dicho agente secuestrante inhibe considerablemente la acción perjudicial del ión férrico, disminuyendo su poder catalizador frente a la solución de agua oxigenada.

4.3- Lana con hierro blanqueada en presencia de Dabeersen 503.

En la Tabla III se observa que el DTPA es capaz de completar una fuerte cantidad de hierro, que pasa al baño en forma de complejo soluble. Este efecto es tanto más acentuado cuanto mayor es la concentración de hierro presente en la fibra.

A pesar de la buena acción del Dabeersen 503 como agente secuestrante, esto no trae consigo una mejora de las propiedades de las lanas blanqueadas, sino un aumento de los valores de la solubilidad alcalina y del ácido cisteico, al blanquearse la fibra con cantidades crecientes de Dabeersen 503.

Los índices de calidad del blanqueo que están representados en las fig. 5 y 6 presentan en el caso de la solubilidad alcalina grandes disminuciones, pues mientras que el denominador ($\Delta S.A.$) crece rápidamente, el numerador (ΔW) se mantiene prácticamente

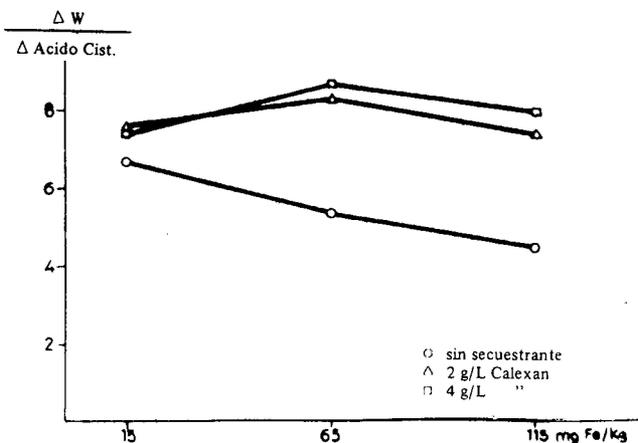


Fig. 4.- Índice de calidad $\frac{\Delta W}{\Delta \text{Acido Cist.}}$ en función del contenido de hierro de la fibra de lana.

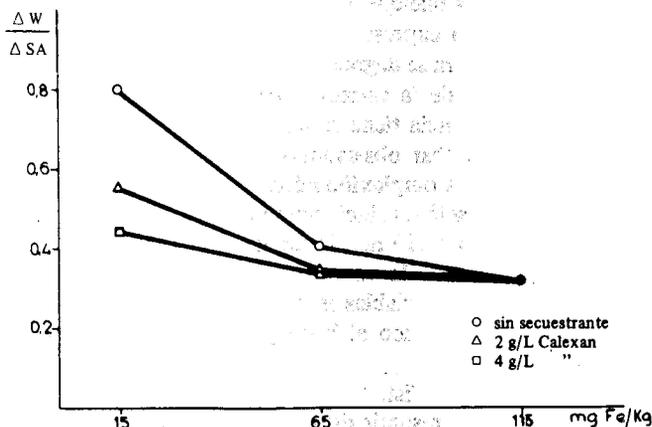


Fig. 5.— Índice de calidad $\frac{\Delta W}{\Delta SA}$ en función de hierro de la fibra de Lana

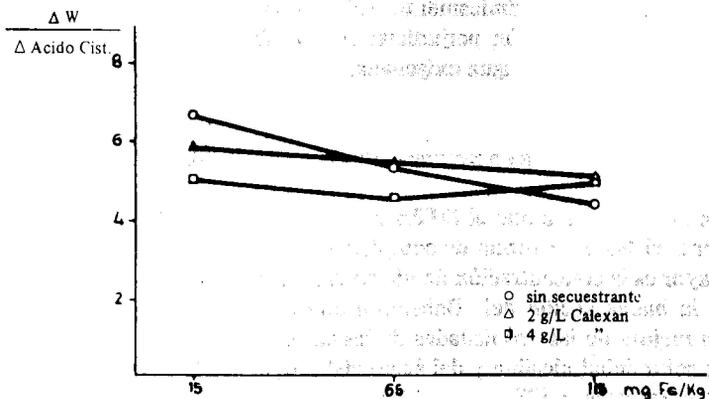


Fig. 6.— Índice de calidad $\frac{\Delta W}{\Delta \text{Acido Cist.}}$ en función del contenido de hierro de la fibra de lana.

constante. En la Fig. 6 los valores son todos muy similares, ya que tanto ΔW como $\Delta \text{Ac. Cisteico}$ se mantienen casi constantes.

Por consiguiente se puede indicar que a pesar de la buena acción del Dabeersen 503 como agente secuestrante, ésta no se traduce en un buen efecto sobre los parámetros de las fibras blanqueadas.

Los resultados del análisis de la varianza para los tres parámetros nos indican que las dos variables estudiadas son altamente significativas, y que una variación de las mismas se traducirá en grandes variaciones sobre las respuestas estudiadas.

4.4.— Lana con hierro blanqueada en presencia de Calexan.

El Calexan no ejerce su acción secuestrante para bajas concentraciones de hierro, pero conforme éstas van aumentando su acción se manifiesta como intensa, tal como se puede observar en los resultados de la Tabla IV. Las pérdidas de hierro sufridas por la fibra de lana al ser blanqueadas con Calexan, se traducen en una menor alteración de la misma, con el consiguiente descenso de los valores de la solubilidad alcalina y al ácido cisteico.

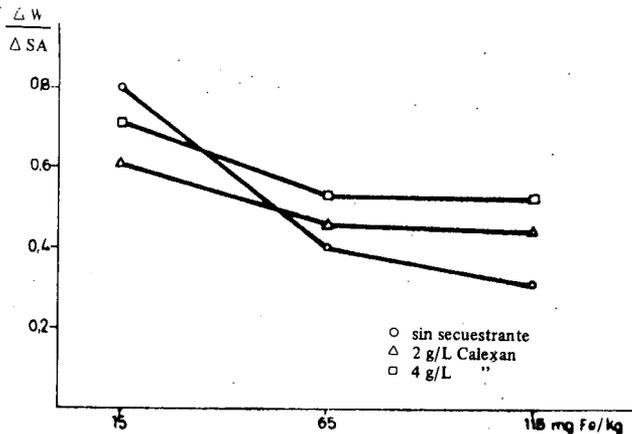


Fig. 7.— Índice de calidad $\frac{\Delta W}{\Delta SA}$ en función de hierro de la fibra de Lana

El grado de blanco solo aumenta ligeramente para el caso de las fibras con un alto contenido de hierro, esto es lógico porque según los resultados del análisis de la varianza solamente la concentración de hierro sobre la fibra tiene influencia sobre este parámetro.

En la fig. 7 están representados los índices de calidad de blanqueo $\frac{\Delta W}{\Delta S. A.}$ a través de estos resultados se comprueba que para una determinada concentración de secuestrante, al aumentar el contenido de hierro de 15 a 65 mg.Fe/kg., los índices presentan un gran descenso, mientras que si se continua aumentando la concentración de hierro, la variación del índice es mucho más suave. En la misma fig. se puede comprobar que para una misma concentración de hierro (65 y 115 mg.Fe/kg.) al aumentar la cantidad de Calexan añadida al baño de blanqueo, los valores de los índices mejoran considerablemente.

En la fig. 8 están representados gráficamente los índices de calidad de blanqueo $\frac{\Delta W}{\Delta Ac. Cist.}$ se puede observar que cuando no existe secuestrante en el baño de blanqueo el valor de dichos índices experimenta un marcado descenso al aumentar la concentración de hierro. Cuando se añaden 2 ó 4 g/l de Calexan, los

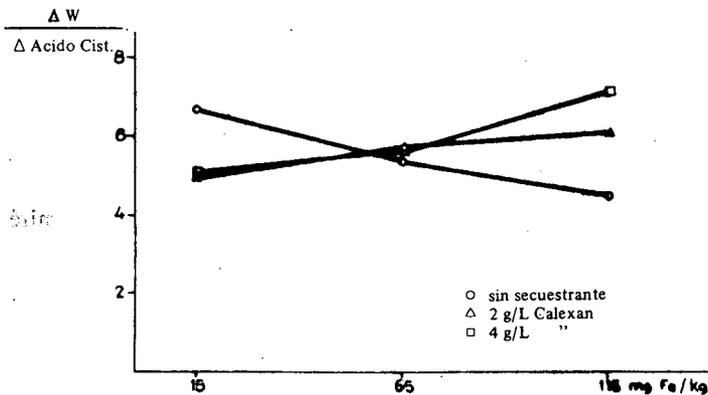


Fig. 8.— Índice de calidad $\frac{\Delta W}{\Delta Acido Cist.}$ en función del contenido de hierro de la fibra de lana.

valores de dichos índices para 15 y 65 mg.Fe/kg., son prácticamente iguales y sólo en el caso de aumentar la cantidad de hierro hasta 115 mg.Fe/kg., presentan un aumento.

De todo lo expuesto se puede deducir que el Calexan forma con el ión férrico un complejo, en el cual este metal ya no presenta acción catalítica. Al existir menor cantidad de ión catalítico activo, las lanas se blanquean prácticamente en igual proporción pero su degradación química es menor.

Si se comparan los resultados obtenidos para los tres agentes secuestrantes estudiados, se puede observar que son el Dabeerssen 503 y el Calexan los que mejor acción secuestrante presenta.

Si se atiende no sólo a la acción secuestrante, sino a los efectos producidos sobre las propiedades de las lanas blanqueadas, el Complejón Férrico y el Calexan son los que ofrecen mejores resultados.

Como el objetivo, principal del tratamiento es conseguir el mayor grado de blanco, con la mínima alteración de la fibra, se puede indicar que el Complejón Férrico y después el Calexan son los que consiguen mejor dicho objetivo.

CONCLUSIONES

- 1.- Se ha comprobado que una fibra de lana con concentraciones crecientes de hierro, al blanquearse sin ningún agente secuestrante, presenta igual ganancia en grado de blanco pero mayor alteración química, conforme aumenta la concentración de hierro; dicha degradación se refleja en valores mayores de solubilidad alcalina y ácido cisteico.
- 2.- Se ha determinado que una fibra de lana que contiene hierro al blanquearse añadiendo al baño un agente secuestrante de base química EDTA (Complejón Férrico) se obtienen iguales grados de blanco pero menor degradación química al aumentar la cantidad de secuestrante añadida. Resultados muy semejantes se obtienen empleando agentes secuestrantes de base química pirofosfato (Calexan). Por el contrario, si el agente empleado tiene de base química el ácido DTPA (Dabeerssen 503), las fibras blanqueadas presentan mayor degradación química y el mismo grado de blanco, al crecer la cantidad de este secuestrante en el baño.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Cegarra, J. Gacén J. Maillo J. — Federación Lanera Internacional. Comité Técnico Mónaco 1975.
- (2) Cegarra J., Gacén J., Ribé J., J.S.D.C. 80, 123 (1964).
- (3) Fargues, Bonte. Boletín I.T.F. Vol. 18 n° 111. Marzo-Abril 1964.
- (4) I.W.T.O. Technical Committee, Venecia (Marzo 1964).
- (5) Zuber, Ziegler, Zahn, I.W.T.O. Technical Committee, Berlín 1964.
- (6) Barella, Sust, Invest. Inform. Textil n° 4 pág. 359 (1965).
- (7) Cochran, Cox, Experimental Desings. N.Y.J. Wiley & Sons (1957).
- (8) Cegarra J., Gacén J., Federación Lanera Internacional, Comité Técnico. Diciembre (1970).